

团 体 标 准

T/CACE 00XX—202X

用于生态修复的粉煤灰

Fly Ash Used for Ecological Remediation

（征求意见稿）

20xx-XX-XX 发布

20xx-XX-XX 实施

中国循环经济协会 发布

前 言

本文件按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由中国科学院过程工程研究所提出。

本文件由中国循环经济协会归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

CACE

用于生态修复的粉煤灰

1 范围

本文件规定了用于生态修复的粉煤灰的等级划分原则及应用范围、质量要求、试验方法、检验规则。

本文件适用于电厂煤粉炉烟道气体中收集的粉煤灰作为生态修复的原料，不适用于与煤一起煅烧城市垃圾或其他废弃物时以及在焚烧炉中煅烧工业或城市垃圾时产生的粉煤灰。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 176 水泥化学分析方法

GB/T 1345 水泥细度检验方法 筛析法

GB 6566 建筑材料放射性核素限量

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 12573 水泥取样方法

GB 15618 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准（试行）

GB/T 21010 土地利用现状分类

NY/T 1980 肥料和土壤调理剂 急性经口毒性试验及评价要求

NY/T 2272 土壤调理剂 钙、镁、硅含量的测定

HG/T 2843 化肥产品 化学分析常用标准滴定溶液

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

生态修复 ecological remediation

在生态学原理指导下，以修复或改善土壤功能促进土壤健康为目的，结合各种物理修复、化学修复以及工程技术措施，通过优化组合，使盐碱化、酸化、板结、荒漠化、退化、贫瘠等土质实现向健康土

壤发展的一种土壤修复方法。

3.2

农用地土壤污染风险管制值 risk intervention values for soil contamination of agricultural land

当农用地土壤中污染物含量超过该值时，农用地土壤污染风险高，原则上应当采取严格管控措施。

3.3

潜在风险元素 potential risk elements

当土壤中含量达到一定量时，可能会对土壤带来一定风险的元素。

4 等级划分及应用范围

——A级：可直接用于修复退化农用地，如退化耕地、退化林地、退化草地、退化园地等，以及沙地、破坏的山体、矿坑、渣坑、固废填埋场等；

——B级：可用于修复退化农用地，如退化耕地、退化林地、退化草地、退化园地等，但可能存在土壤污染风险，应加强土壤环境风险监测和农产品协同检测；可直接用于修复沙地、破坏的山体、矿坑、渣坑、固废填埋场等；

——C级：不可用于修复退化农用地，可用于修复沙地、破坏的山体、矿坑、渣坑、固废填埋场等。

5 质量要求

5.1 理化性能要求

土壤生态修复用粉煤灰的理化性能应符合表 1 要求。

表 1 用于土壤生态修复的粉煤灰理化性能要求

项 目	理化性能要求		
	A 级	B 级	C 级
氧化铝 (Al ₂ O ₃ , 以氧化物计) 的质量分数, %	$\alpha < 25$	$25 \leq \alpha < 32$	$32 \leq \alpha < 40$
氧化钙 (CaO, 以氧化物计) 的质量分数, %	$\alpha < 5$	$5 \leq \alpha < 10$	$10 \leq \alpha < 15$
氧化钠 (Na ₂ O, 以氧化物计) 的质量分数, %	$\alpha < 0.5$	$0.5 \leq \alpha < 1$	$1 \leq \alpha < 2$
活性 SiO ₂ (g/kg)	$\beta > 300$	$200 \leq \beta < 300$	$\beta \leq 200$
活性 CaO (g/kg)	$\beta > 30$	$10 \leq \beta < 30$	$\beta \leq 10$
活性 Fe ₂ O ₃ (g/kg)	$\beta > 35$	$10 \leq \beta < 35$	$\beta \leq 10$
活性 MgO (g/kg)	$\beta > 15$	$10 \leq \beta < 15$	$\beta \leq 10$

未燃碳含量, %	$\gamma < 3$	$3 \leq \gamma < 6$	$6 \leq \gamma < 10$
持水量, %	$\delta > 50$	$40 \leq \delta < 50$	$\delta \leq 40$

5.2 潜在风险元素含量控制指标要求

生态修复用粉煤灰的潜在风险元素含量指标应符合表 2 要求。

表 2 用于土壤生态修复的粉煤灰潜在风险元素含量控制指标要求

项 目	潜在风险元素含量控制指标要求		
	A 级	B 级	C 级
汞 (Hg, 以元素计), mg/kg	$\epsilon < 0.5$	$0.5 \leq \epsilon < 1.0$	$1.0 \leq \epsilon < 2.0$
砷 (As, 以元素计), mg/kg	$\epsilon < 20$	$20 \leq \epsilon < 40$	$40 \leq \epsilon < 100$
铅 (Pb, 以元素计), mg/kg	$\epsilon < 70$	$70 \leq \epsilon < 170$	$170 \leq \epsilon < 400$
镉 (Cd, 以元素计), mg/kg	$\epsilon < 0.3$	$0.3 \leq \epsilon < 0.6$	$0.6 \leq \epsilon < 1.5$
铬 (Cr, 以元素计), mg/kg	$\epsilon < 150$	$150 \leq \epsilon < 250$	$250 \leq \epsilon < 800$
铜 (Cu, 以元素计), mg/kg	$\epsilon < 50$	$50 \leq \epsilon < 100$	$100 \leq \epsilon < 200$
锌 (Zn, 以元素计), mg/kg	$\epsilon < 200$	$200 \leq \epsilon < 250$	$250 \leq \epsilon < 300$
镍 (Ni, 以元素计), mg/kg	$\epsilon < 60$	$60 \leq \epsilon < 100$	$100 \leq \epsilon < 190$

5.3 毒性指标

生态修复用粉煤灰的毒性试验结果应符合 NY/T 1980 的规定。

5.4 放射性

生态修复用粉煤灰的放射性应符合 GB 6566 中建筑主体材料规定指标要求。

5.5 pH 值

在对 $\text{pH} < 6.5$ 的酸性土壤土进行生态修复时, 粉煤灰的 pH 值应 ≤ 12.0 , 在对 $\text{pH} \geq 6.5$ 的中性和碱性土壤土进行生态修复时, 粉煤灰原灰或者经过处理后粉煤灰的 pH 值应 ≤ 9.0 。

5.6 年均及累计施用量

每年监测土壤环境质量, 各项指标不能超过 GB 15618 中的农用地土壤污染风险筛选值。

粉煤灰用于农用地生态修复时, 年用量累计不应超过 $450\text{t}/\text{hm}^2$ (以干基计), 连续使用不应超过 5 年。

6 试验方法

6.1 一般规定

6.1.1 本文件所用试剂和水，在没有注明其他要求时，均指分析纯试剂和 GB/T 6682 中的三级水。

6.1.2 所述溶液未指明溶剂，均系水溶液；所有溶液在没有标明配制方法时，均按 HG/T 2843 规定配制。

本文件试验操作中用到强酸，需小心谨慎。使用挥发性强酸时，应在通风橱中进行。加热时禁止使用明火。本文件并未指出所有可能的安全问题，使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

6.2 三氧化二铝、氧化钠和氧化钙含量

选用 X 射线荧光分析法或等离子体发射光谱法进行三氧化二铝、氧化钠和氧化钙含量的测定。X 射线荧光分析法按 GB/T 176 进行，等离子体发射光谱法按 NY/T 2272 进行。

6.3 活性二氧化硅、活性氧化钙、活性三氧化二铁和活性氧化镁含量

采用酸浸-碱浸两步法对粉煤灰中的活性组分进行溶解，将剩余的渣相采用 X 射线荧光分析法或等离子体发射光谱法测定二氧化硅、氧化钙、三氧化二铁和氧化镁的含量。

6.3.1 试剂材料

硫酸溶液（ H_2SO_4 ）：浓度为 1.5mol/L，优级纯或更高浓度。

氢氧化钠溶液浓度为 200g/L，优级纯或更高浓度。

6.3.2 粉煤灰中活性有益元素含量测定参考方法

将粉煤灰样品在 105℃烘箱中干燥 24h 后备用。粉煤灰样品应可以通过 20 目筛，对于粒径大的颗粒通过破碎、切割或碾磨降低粒径。

酸浸：称取 20g（精确至 0.01g）粉煤灰置于烧杯中，按照液固比 20: 1（L/kg）加入 1.5mol/L 硫酸溶液 400mL，与粉煤灰样品混匀，于 25±5℃下搅拌浸出 90min。反应完成后将浆料真空抽滤，抽滤后用 500mL 去离子水（25±5℃）淋洗滤饼。

碱浸：首先量取 200g/L 氢氧化钠溶液 400ml。用塑料吸管吸取该溶液，将酸浸步骤得到的滤饼全部冲洗至塑料或聚四氟乙烯烧杯中。剩余氢氧化钠溶液也全部加入该烧杯中。于 95±5℃下搅拌浸出 150min。反应完成后将浆料真空抽滤，抽滤后用 500mL 去离子水（95±5℃）淋洗滤饼。然后将滤饼于 105℃烘箱中烘干、称重，得到剩余渣相样品。

选用 X 射线荧光分析法或等离子体发射光谱法测定渣相中二氧化硅、氧化钙、三氧化二铁和氧化镁的含量。X 射线荧光分析法按 GB/T 176 进行，等离子体发射光谱法按 NY/T 2272 进行。

6.3.3 分析结果的表述

粉煤灰中活性元素（或氧化物）含量的浸出率按式（1）计算，活性元素（或氧化物）含量按式（2）计算。

$$\text{浸出率} = 1 - (\text{浸出渣中元素含量} \times \text{浸出渣质量} / (\text{粉煤灰中元素含量} \times \text{粉煤灰质量})) \quad (1)$$

$$\text{活性元素（或氧化物）含量} = \text{粉煤灰中元素（或氧化物）含量} \times \text{浸出率} \quad (2)$$

6.4 持水量检测

称取一定量石英棉或玻璃棉堵住玻璃漏斗上径口，取合适长度软胶管连接玻璃漏斗下径口，并在软胶管上安装止水夹，防止水流出；称取 50 g 粉煤灰，放入玻璃漏斗内，倒入 50 ml 水，静置 30 min；打开止水夹，水随着软胶管流入量筒，保持 30 min，并记录量筒中收集水体积 V_1 ，设置空白实验，空白装置收集水体积为 V_0 。

持水量按式（3）计算：

$$\text{WHC} = \frac{2 \times (50 - V_0 - V_1) + W}{100 - W} \times 100 \quad (3)$$

式中：

WHC：粉煤灰持水量，%

V_0 ：石英棉吸水量，ml

V_1 ：量筒收集水，ml

W：粉煤灰含水量，%

50：实验需 50 ml 水

2：倍数

6.5 毒性检测

毒性检测应按 NY/T 1980 进行。

6.6 潜在风险元素含量检测

采用微波消解法将粉煤灰样品进行消解，再用电感耦合等离子质谱法（ICP-MS）测定样品中的潜在风险元素（Hg、As、Pb、Cd、Cr、Cu、Zn、Ni）的含量。

6.6.1 试剂材料

硝酸（HNO₃）：优级纯或更高浓度。

盐酸（HCl）：优级纯或更高浓度。

氢氟酸（HF）：优级纯或更高浓度。

6.6.2 微波消解参考方法

微波消解仪消解固相样品方法为：将固相样品称取 0.1000g 放入 100 mL 聚四氟乙烯消解罐中，加入 6 mL 硝酸，2 mL 盐酸和 2 mL 氢氟酸，然后将坩埚置于有温度控制的电热板上，赶酸至黄烟冒尽，将消解罐放入微波消解仪中，微波消解仪消解程序为：微波功率为 800 W，升温速率为 10℃/min，梯度升温方式为 150℃保温 10 min，180℃保温 5 min，210℃保温 25 min 后自然冷却至室温。消解完全后的样品经充分赶酸后转移至 100 mL 容量瓶，用 ICP-MS 测试其中重金属元素含量，每个样品进行三组溶样分析，取平均值作为最终结果。

6.6.3 电感耦合等离子体质谱仪参考条件

电感耦合等离子体质谱仪操作条件见表 3，元素分析模式见表 4。

表 3 电感耦合等离子体质谱仪操作参考条件

参数名称	参数	参数名称	参数
射频功率	1500W	雾化器	高盐/同心雾化器
等离子体气流量	15L/min	采样锥/截取锥	镍/铂锥
载气流量	0.80L/min	采样深度	8mm-10mm
辅助气流量	0.40L/min	采集模式	跳峰 (Spectrum)
氦气流量	4mL/min-5mL/min	检测方式	自动
雾化室温度	2	每峰测定点数	1-3
样品提升速率	0.3r/s	重复次数	2-3

表 4 电感耦合等离子体质谱仪元素分析模式

序号	元素名称	元素符号	分析模式
1	汞	Hg	普通/碰撞反应池
2	砷	As	碰撞反应池
3	铅	Pb	普通/碰撞反应池
4	镉	Cd	碰撞反应池
5	铬	Cr	碰撞反应池
6	铜	Cu	碰撞反应池
7	锌	Zn	碰撞反应池
8	镍	Ni	碰撞反应池

6.6.4 标准曲线的制作

将混合标准溶液注入电感耦合等离子体质谱仪中，测定待测元素和内标元素的信号响应值，以待测元素的浓度为横坐标，待测元素与所选内标元素响应信号值的比值为纵坐标，绘制标准曲线。

6.6.5 试样溶液的测定

将空白溶液和试样溶液分别注入电感耦合等离子体质谱仪中，测定待测元素和内标元素的信号响应值，根据标准曲线得到消解液中待测元素的浓度。

6.6.6 分析结果的表述

6.6.6.1 低含量待测元素的计算

试样中低含量待测元素的含量按式（4）计算：

$$X = \frac{(\rho - \rho_1) \times V \times f}{m \times 1000} \quad (4)$$

式中：

X — 试样中待测元素含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

ρ — 试样溶液中被测元素质量浓度，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；

ρ_1 — 试样空白液中被测元素质量浓度，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；

V — 试样消化液定容体积，单位为毫升（mL）；

f — 试样稀释倍数；

m — 试样称取质量，单位为克（g）；

1000—换算系数。

计算结果保留三位有效数字。

6.6.6.2 高含量待测元素的计算

试样中高含量待测元素的含量按式（5）计算：

$$x = \frac{(\rho - \rho_1) \times V \times f}{m} \quad (5)$$

式中：

x — 试样中待测元素含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

ρ — 试样溶液中被测元素质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

ρ_1 — 试样空白液中被测元素质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

V — 试样消化液定容体积，单位为毫升（mL）；

f — 试样稀释倍数；

m — 试样称取质量，单位为克（g）。

计算结果保留三位有效数字。

6.6.7 精密度

样品中各元素含量大于 1mg/kg 时，在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 10%；小于或等于 1mg/kg 且大于 0.1mg/kg 时，在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 15%；小于或等于 0.1mg/kg 时，在重复性条件下获得的两次独立测定结果 1 的绝对差值不得超过算术平均值的 20%。

7 检验规则

7.1 编号及取样

粉煤灰出厂前按同种类、同等级编号和取样。取样方法按 GB/T 12573 进行，取样应有代表性，可连续取，也可从 10 个以上不同部位取等量样品，总量至少 3kg。

7.2 检验类别及检验项目

产品检验包括出厂检验和型式检验。表 2 中的潜在风险元素含量控制指标为型式检验项目，其余为出厂检验项目。型式检验项目在下列情况时，应进行测定：

a) 正式生产时，原料、工艺及设备发生变化；

b) 正式生产时，每年进行一次检验（1000t）；

- c) 新产品或老产品转厂生产的产品定型鉴定时；
- d) 国家质量监督部门提出进行型式检验的要求时。

7.3 结果判定

7.3.1 本文件中粉煤灰质量指标合格判断，采用 GB/T 8170 中“修约值比较法”。

7.3.2 根据表 1 要求，判定粉煤灰等级，检验项目的检验结果全部符合本文件要求时，判该批粉煤灰合格。

7.3.3 出厂检验时，如果检验指标有任何一项不符合本文件要求时，应进行复验，复验结果中，只要有一项质量指标不符合本文件表 1 要求，判该批粉煤灰不合格。

7.4 质量仲裁

当供需双方对粉煤灰质量发生异议需仲裁时，相关单位应将认可的样品签封，送省级或省级以上国家认可的质量监督检验机构进行仲裁检验。